

Water heating growth method for preparing adulterated vanadate single crystal

Patent number: CN1149635
Publication date: 1997-05-14
Inventor: JIANG PEIZHI (CN); XIAO CHAOLIANG (CN); LIU XIAOFENG (CN)
Applicant: CHINESE ACAD PHYSICS INST (CN)
Classification:
- international: C30B29/30; C30B7/10
- european:
Application number: CN19960109106 19960722
Priority number(s): CN19960109106 19960722

[Report a data error here](#)

Abstract of CN1149635

In order to lower the growth temp. of the crystal, decrease the internal thermal stress of the crystal and ensure correct proportion to grow high quality crystal, the present invention provides a kind of method which charges the autoclave with basic metal compound mineralizing agent composed of 60%-80% of AxMy, fills the bottom of the autoclave with solute made of waste vanadate crystallomaterial or crystallo block sintered from the uniformly pressed rod of V₂O₅ and R₂O₃, the crystallon is hung on the closure in the autoclave and the autoclave is sealed to put in the sintering furnace for sintering. The said method features low sintering temp, high yield and suitable for commercial production.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96109106.1

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1065289C

[22] 申请日 1996.7.22 [24] 颁证日 2001.3.22

[21] 申请号 96109106.1

[73] 专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村南三街 8 号

[72] 发明人 蒋培植 肖超亮 刘晓峰 许燕萍

许涛 李金城 贾寿泉

[56] 参考文献

JP8091999 1996.4.9 C30B29/30

JP8091999 1996.4.9 C30B29/30

JP8091999 1996.4.9 C30B29/30

审查员 周家成

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 一种制备掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法

[57] 摘要

本发明涉及一种晶体生长方法,特别是掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法。本发明的目的为了降低晶体生长温度,减少晶体内热应力,保证正确配比而生长之高质量晶体,从而提供一种在高压釜内充以 60%—80% 的 A_xM_y 组成的 碱金属化合物矿化剂,在釜底装入废钒酸盐晶料或直接用 V_2O_5 和 R_2O_3 均匀压棒烧结成晶块做的溶质,籽晶挂在釜内挡板上封好釜,一并放入烧结炉中烧结而成。本发明提供的方法烧结温度低,易于挂料生长,产率高,适合工业化生产。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种制备掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法，主要设备包括：高压釜(1)、加热炉(2)以及电子学系统(3)，在高压釜内腔壁衬一惰性材料的防蚀衬里(4)，其特征在于：包括以下步骤：

- 1) 将待结晶的溶质原料(5)置于带衬的筒状高压釜(1)的底部，一个在中心和边缘开孔、开孔率为 5~20% 的惰性材料挡板(6)放置在原料(5)的上方；
- 2) 在挡板(6)上部的生长区(8)内悬挂一些具有一定取向的钒酸盐籽晶片(9)；
- 3) 在高压釜(1)中装入充满度为 60%~85% 的以碱金属的盐或氢氧化物 A_xM_y 为主的水热矿化剂溶液(10)；
- 4) 将惰性材料做的密封衬盖(15)盖在衬里(4)的口上，再将密封塞头(14)压在密封盖上并用力拧紧密封螺帽(13)；
- 5) 将密封好的高压釜放入一加热炉(2)中升温至上温(生长区)为 300~400°C，下温(溶解区)为 350~470°C，使得溶解区(7)与生长区(8)有 40~100 的温差，即可进行生长；
- 6) 经过 2~4 周时间就可得到一定大小掺杂钒酸盐单晶；

其中，所使用的作为矿化剂的碱金属的盐或氢氧化物 A_xM_y 的浓度为 0.5~2.5mol/L， $A=K, Na, Rb, \dots$ ； $M=OH, CO_3, F, \dots$ ； x, y

y 为正整数，其值由他们之间的化合价而定。

2、按照权利要求 1 所述的掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法，其特征

在于：生长所用溶质原料可以是其它方法生长的单晶碎块，或者是用 V_2O_5 和 R_2O_3 掺入 0.1-10at% 过渡元素氧化物混匀压棒烧结的陶瓷料。

3、按照权利要求 2 所述的掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法，其特征

在于：陶瓷原料的烧结方法是按 1:1 的摩尔化学计量配比称取的适量 V_2O_5 和 R_2O_3 (R 是给定的一种过渡元素)并掺入微量的过渡元素氧化物，包括 Nd_2O_3 ，混匀后压成直径为 6~8mm 的圆棒，使其含量为 0.5-10at%(以 Y 原子为基准)，将压好的料棒放入硅钼棒炉中，在 1400°C 烧结 12~24 小时即可获得 YVO_4 多晶陶瓷原料，之后，再把烧结好的掺杂钒酸盐多晶料棒分切成 6~12mm 小段即可置于带衬的筒状高压釜内直接作为溶质原料(5)进行生长。

4、按照权利要求 1 所述的掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法，其特征

在于：所使用的生长设备中的釜腔衬里的惰性材料包括：铂，金，银以及其它的耐温耐腐蚀材料。

5、按照权利要求 1 所述的掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法，其特征

在于：籽晶的切型典型为(100)、(001)或(011)。

说 明 书

一种制备掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法

本发明涉及的是一种晶体生长方法，特别是涉及一种生长掺杂钒酸盐单晶的水热生长方法。

二极管泵浦的晶体激光器，作为小型化、高效率、低阈值固体光源，近年来在国外得到了迅速发展。迄今该领域占优势的晶体是 Nd:YAG；但它的地位正受到钒酸盐单晶，例如掺钕钒酸钇(Nd:YVO₄)的挑战。作为一种固体激光材料，Nd:YVO₄具有很长和很有趣的历史。1966 年林肯实验室的 J. O'Connor 首先将它作为激光工作物质来研究，但生长成本昂贵使之不实用。70 年代初，Deshazer 和其他人发现一种生长钒酸盐晶体的较好方法，于是对钒酸钇重新发生了兴趣。YVO₄的严重缺点是热导率低，特别是在高平均功率闪光灯泵浦下更成问题。随着激光二极管泵浦的出现和晶体生长技术的改进，Nd:YVO₄才又走俏起来，并成为低功率激光器的热门材料，Nd:YVO₄的受激发射截面为 Nd:YAG 的 4.6 倍，阈值比 Nd:YAG 低 50%(对 1.06μm 而言)；Nd:YVO₄的>20nm 的宽吸收带的吸收系数约为 Nd:YAG 的 8 倍，而且吸收对温度变化不太灵敏和对二极管波长不敏感；另外，Nd:YVO₄单轴晶体可得线偏振激光。由此使该晶体成为更适合于二极管泵浦应用的最有效的固体激光材料。

钒酸钇 Nd:YVO₄是六十年代中期与 Nd:YAG 同时出现的重要激光晶体。最初用熔盐法生长，但由于生长中的问题(介稳区很窄等)而得不到激光级的晶体。后来，用提拉法生长出了一定尺寸的晶体，但受 YVO₄物化性质的影响，晶体中含有铱包裹物和组份偏离引起的缺陷，使其内耗很大(约为优质 Nd:YAG 的 10 倍)，从而无法发挥其优良的激光特性。造成这种缺陷的原因：YVO₄虽然是同成分熔融的化合物，但其熔点高(~1840°C)，需要使用高熔点坩埚(如铱埚)和非氧化保护气氛。在这种条件下，V₂O₅大量挥发使熔体偏离正确配比；同时高价钒变为低价钒，分解出的氧使铱坩埚氧化，晶体中长入小铱片和气泡，因此难以得到高光学质量晶体。另外，该方法中的晶体生长温度达 1940°C ~1840°C，由于温度高，热应力大，常常引起所生成的晶体当中有大量的亚晶界，造成晶体质量下降。如日本专利昭 49—5840(1974 年 2 月 9 日)“钒酸盐单晶制造方法”中介绍了一种变形的浮区法生长钒酸盐单晶技术，该方法也是使用在 1940°C 的

高温生长，它是采用了一种高熔点金属作为熔化试料形成浮区的加热板，加热板被固定在两个电极之间并在其中心开有两个小孔，将待生长单晶的料棒放置在金属加热板之上与带孔的中心部接触，籽晶放置于加热板的下面也使其与带孔的中心部接触，通电即可将料棒和籽晶加热到熔点以上，在靠近加热板的上下两侧，在料棒与籽晶之间形成一适当大小的悬浮的熔区，上下两熔区通过加热板上的小孔相通，在生长单晶时如果让籽晶边转动边缓慢下降，同时料棒也以同样速度向下移动，就可使熔融区保持恒定，这样随着籽晶和料棒的向下移动在籽晶上就逐渐生长出所需要的单晶。但是要生长钒酸盐，例如 YVO_4 单晶温度也必须高达 1940°C ，在此如此高的温度下同样存在前述的种种缺点。

在另一篇日本特开平-5-238897 公开了提拉法生长 Nd:YVO_4 单晶的技术，但都未能克服上述弊端。

本发明的目的在于克服上述已有技术的缺点和不足，为了降低晶体生长温度，减小晶体内的热应力并防止 V_2O_5 的大量挥发以避免熔体配比的偏离，生长出高质量的实用光学晶体，从而提供一种使用碱金属的盐或氢氧化物做矿化剂，采用熔体法生长的废晶体或直接采用 V_2O_5 和 R_2O_3 (其中 $\text{R}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Gd}, \dots$ 等过渡元素特别是稀土元素)原料及微量的掺质($\text{Nd}, \text{Er}, \text{Tm}\dots, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}$, 等过渡元素特别是稀土元素的氧化物)做溶质，在高压釜中生长掺杂的钒酸盐单晶的水热生长方法。

本发明的目的是这样实现的：

主要设备包括：高压釜 1、加热炉 2 以及电子学系统 3，在高压釜内腔壁衬一惰性材料的防蚀衬里 4，其特征在于：包括以下步骤：

- 1) 将待结晶的溶质原料 5 置于带衬的筒状高压釜 1 的底部，一个在中心和边缘开孔、开孔率为 5~20% 的惰性材料挡板 6 放置在原料 5 的上方；
- 2) 在挡板 6 上部的生长区 8 内悬挂一些具有一定取向的钒酸盐籽晶片 9；
- 3) 在高压釜 1 中装入充满度为 60%~85% 的以碱金属的盐或氢氧化物 A_xM_y 为主的水热矿化剂溶液 10；
- 4) 将惰性材料做的密封衬盖 15 盖在衬里 4 的口上，再将密封塞头 14 压在密封盖上并用力拧紧密封螺帽 13；
- 5) 将密封好的高压釜放入一加热炉 2 中升温至上温(生长区)为 $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ，下温(溶解区)为 $350\text{--}470^{\circ}\text{C}$ ，使得溶解区 7 与生长区 8 有 40-100 的温差，

- (1) (2) (3)
- 即可进行生长;
- 6) 经过 2-4 周时间就可得到一定大小掺杂钒酸盐单晶;
- 其中, 所使用的作为矿化剂的碱金属的盐或氢氧化物 A_xM_y 的浓度为 0.5-2.5mol/L, $A=K, Na, Rb, \dots$; $M=OH, CO_3, F, \dots$; x, y 为正整数, 其值由他们之间的化合价而定。
- 一、生长前的主要准备工作:**
- 1、溶质原料可以是(1)熔体法生长的碎块钒酸盐晶体; (2)采用 V_2O_5 和 R_2O_3 ($R=Y, Yb, Gd, \dots$ 等过渡元素)及微量的掺质(Nd, Er, Tm..., Cr, Ni, 等过渡元素特别是稀土元素的氧化物)混匀、压棒烧结成的多晶块料。
 - 2、溶剂以碱金属的盐或氢氧化物做矿化剂配制的水溶液, 其矿化剂浓度为 0.5-2.5mol/L 的 A_xM_y , ($A=Na, K, Rb, \dots, M=CO_3, OH, F, \dots, x, y$ 可以是正整数, 其值由 A 和 M 的化合价而定)
 - 3、籽晶为一定取向的钒酸盐, 例如 YVO_4 的晶片经研磨(有时还抛光)、打孔而成, 研磨是消除切割时造成的机械应力和表面缺陷。
- 二、生长过程:**
- 所谓水热生长就是利用高温高压的酸、碱、盐的溶液使那些通常在大气条件下不溶或难溶的物质溶解并结晶(或再结晶)生长单晶的方法。
- 生长过程如下: 将待结晶的钒酸盐溶质原料, 如 Nd:YVO₄(5)置于带惰性材料, 如铂(或 Au, Ag)衬的筒状高压釜(1)的底部; 一个在中心和边缘开孔的惰性材料, 如 Pt, Au, Ag 等做挡板(6)放置在原料(5)的上方, 把溶解区(7)和生长区(8)隔开, 其挡板开孔率为 5~20%, 并具有平板或伞状构型, 它既有利于溶质的传输又有利于分成上下两个恒温区的任何构型; 用铂丝穿过磨光的 YVO_4 晶片孔将籽晶(9)挂在挡板上部的生长区(8), 粒晶取向可以是, 例如: (100)、(001)、(011)和(110)等, 按所要求的溶剂充满度(60%~85%)在高压釜(1)中装入水热矿化剂—碱金属化合物 A_xM_y (其中 $A=Na, K, Rb, \dots, M=CO_3, OH, F, \dots, x, y$ 是一正整数, 其值由 A 和 M 的化合价而定)的水溶液(实际上就是溶剂), 浓度为 0.5-2.5mol/L, 然后将一厚度为 0.2mm 的碗形铂等惰性材料制作的密封衬盖(15)盖在铂等惰性材料制作的衬里(4)的口上, 其侧面锥度应与密封塞头下侧的锥度相同, 再将一锥度为 59°的钢制密封塞头(14)压在密封盖上并用力拧紧密封螺帽(13), 将高压釜密封好后放入一加热炉(2)中升温至上温(生长区)为 300-400°C, 下温(溶解区)为 350-470°C, (升温速率为 60~120°C/h), 使得溶解区(7)与生长

区(8)有一适当的温差，即可进行生长。经过适当时间，一般为(2—4 周)就可得到一定大小的掺杂的钒酸盐单晶。

所用的主要设备包括：一台耐热高强度钢或高温合金制的高压釜(1)、一台用康太丝(Kanthal super)绕制的两段式电阻加热炉(2)以及控制温度用的电子学系统(3)。除生长水晶而外，在高压釜腔内壁都需加一层惰性材料(如铂、金、银等及耐高温塑料)的防蚀衬里(4)，其操作步骤和流程如图 2 所示。

本发明的优点在于：

水热生长是在一密闭的带衬高压容器中进行的，由于体系的压力高达(几百—几千大气压)，温度又较提拉法、助溶剂法低得多(大约为 300—450°C)，有效地防止体系成分的挥发散失，易于控制生长晶体的组份和防止体系遭受污染，这是一般的助溶剂法和提拉法所无法做到的。同时由于它的生长温度低，而且生长是以恒温过程进行的，再加上水溶液的粘度比熔体的粘度小得多，因此，用水热法生长的晶体完整性可比其他方法高很多。而且提拉法生长的晶体中一直存在着亚晶界、包裹物、散射颗粒以及引起开裂的热应力等缺陷，严重地影响着晶体的成品率。另外，水热法易于挂种生长，其产量与所挂的籽晶数成比例，就象水晶生长一样。这样的产率无疑更适合于工业化生产。

下面结合附图及实施例对本发明进行详细地说明：

图 1 是生长掺杂钒酸盐单晶的水热生长装置

图 2 是水热法生长掺杂钒酸盐单晶的工艺流程图

图面说明如下：

1 高压釜釜体	2 加热炉	3 控温系统
4 惰性金属衬里	5 晶态原料	6 挡板
7 溶解区	8 生长区	9 籽晶
10 矿化剂溶液	11 生长区热电偶	12 溶解区热电偶
13 密封帽	14 密封塞头	15 密封衬盖
16 籽晶架		

实施例 1 用水热法制备掺钕的钒酸钇单晶

将待结晶的溶质原料，Nd:YVO₄(5)置于Φ30mm 的带铂衬的筒状高压釜(1)

的底部，这些原料是由提拉法生长的 Nd:YVO₄ 废晶体破碎成 3~8mm 的碎块而获得。一个在中心和边缘开孔，其开孔率为 7% 的铂制挡板(6)，它放置在原料(5)的上方以把溶解区(7)和生长区(8)隔开。在挡板(6)上部的生长区(8)悬挂四块 X 一切和 Z 一切(即垂直于 a 轴和 c 轴的切片)的 YVO₄ 粒晶片(9)，初始的籽晶片(9)也是由提拉法生长的晶体切取；按 70% 的充满度在高压釜(1)中装入浓度为 1.5mol/L 的市售 K₂CO₃ 的溶液，然后将高压釜密封并放入一管式电阻加热炉(2)内升温，生长区为 370°C，溶解区为 420°C，使得溶解区(7)与生长区(8)有 50°C 的温差；经过两周就可得到透明不裂的 Nd:YVO₄ 单晶，其 c 和 a 方向的单边生长率分别为 0.21 和 0.15mm/d。

实施例 2 用多晶原料水热生长掺钕的钒酸钇单晶

按 1:1 的摩尔化学计量配比称取 300 克的 V₂O₅ 和 Y₂O₃ 并按 3at% 浓度(以 Y 原子为基准)的比例将相应量的 Nd₂O₃ 掺入其中，混匀后压成直径为 6~8mm 的圆棒，之后再把压好的料棒放入硅钼棒炉中在 1400°C 烧结 14 小时即可获得 Nd:YVO₄ 的多晶陶瓷原料。将烧结好的 Nd:YVO₄ 多晶料棒分切成 3~12mm 小段即可直接作为原料(5)置于Φ30mm 的带铂衬筒状高压釜(1)的底部作原料；一个在中心和边缘开孔，其开孔率为 9% 的铂制Φ28mm 的挡板(6)放置在原料(5)的上方，把溶解区(7)和生长区(8)隔开；在挡板上部的生长区(8)内挂四块 YVO₄ 的(100)籽晶片(9)，最初的籽晶片也是用提拉法生长的晶体垂直于 a 轴切取的。按 75% 的充满度在高压釜(1)中装入浓度为 1.0mol/L 的市售 K₂CO₃ 溶液，然后将高压釜密封并放入一用康太丝(Kanthal super)绕制的管式电阻加热炉(2)中升温，上温为 375°C，下温为 435°C，使得溶解区(7)与生长区(8)的温差为 60°C。经过 14 天的生长周期就可得到透明不裂的 Nd:YVO₄ 单晶，其 a 方向的单边生长率为 0.12mm/d。值得指出的是，生长晶体的完整性还直接与籽晶的质量有关。

实施例 3 掺铒的钒酸钇单晶的水热生长

按 1:1 的摩尔化学计量配比称取 300 克市售试剂纯的 V₂O₅ 和 Y₂O₃ 并按 2at% 钇浓度(以 Y 原子为基准)的比例将相应量的 Er₂O₃ 掺入称料中，混匀后压成直径为 6~8mm 的圆棒，之后再把压好的料棒放入硅钼棒炉中，在 1400°C 烧结 14 小时即可获得 Er:YVO₄ 的多晶陶瓷原料。将烧结好的 Er:YVO₄ 多晶料棒分切成 3~12mm 小段即可直接作为原料(5)置于Φ30mm 的带铂衬筒状高压釜(1)的底部作

原料；一个在中心和边缘开孔，其开孔率为 7% 的铂制 $\phi 28mm$ 的挡板(6)放置在原料(5)的上方把溶解区(7)和生长区(8)隔开；在挡板上部的生长区(8)内挂二块 YVO_4 的(100)籽晶片(9)，初始的籽晶片也是用提拉法生长晶体切取的(100)面的切片。按 75% 的充满度在高压釜(1)中装入浓度为 1.2mol/L 市售 Na_2CO_3 的去离子水溶液，然后将高压釜密封并放入一用康太丝(Kanthal super)绕制的管式电阻加热炉(2)中升温，上温为 370°C ，下温为 435°C ，使溶解区(7)与生长区(8)的温差为 65°C 。经过 12 天的生长周期就可得到透明不裂的 Er:YVO_4 单晶，其 a 方向的单边生长率为 0.13mm/d 。

实施例 4 掺钕的钒酸钆单晶的水热生长

用熔体法生长的 GdVO_4 碎块作溶质，也可直接按 1:1 的摩尔化学计量比称取总重为 250 克的 Gd_2O_3 和 V_2O_5 ，并按 3at% 的钕浓度(以 Y 原子为基准)的比例将相应量的 Nd_2O_3 掺入其中，混匀后压成直径为 6~8mm 的圆棒，之后再把压好的料棒放入硅钼棒炉中，在 1400°C 烧结 14 小时即可获得掺钕的 GdVO_4 的多晶料棒。再将籽晶也换成从熔体法生长的 GdVO_4 晶体切取的相应晶片即可用附图 1 的设备，采用实施例 1 或 2 的工艺过程生长出掺钕的钒酸钆单晶。

应该指出，上述的实施例只是用一些具体的例子来说明本发明，它不应是对本发明的限制。同时，熟悉该技术的都知道，对本发明可以进行在文中没有描述的各种改进而并不偏离本专利的精神和范围。

说 明 书 附 图

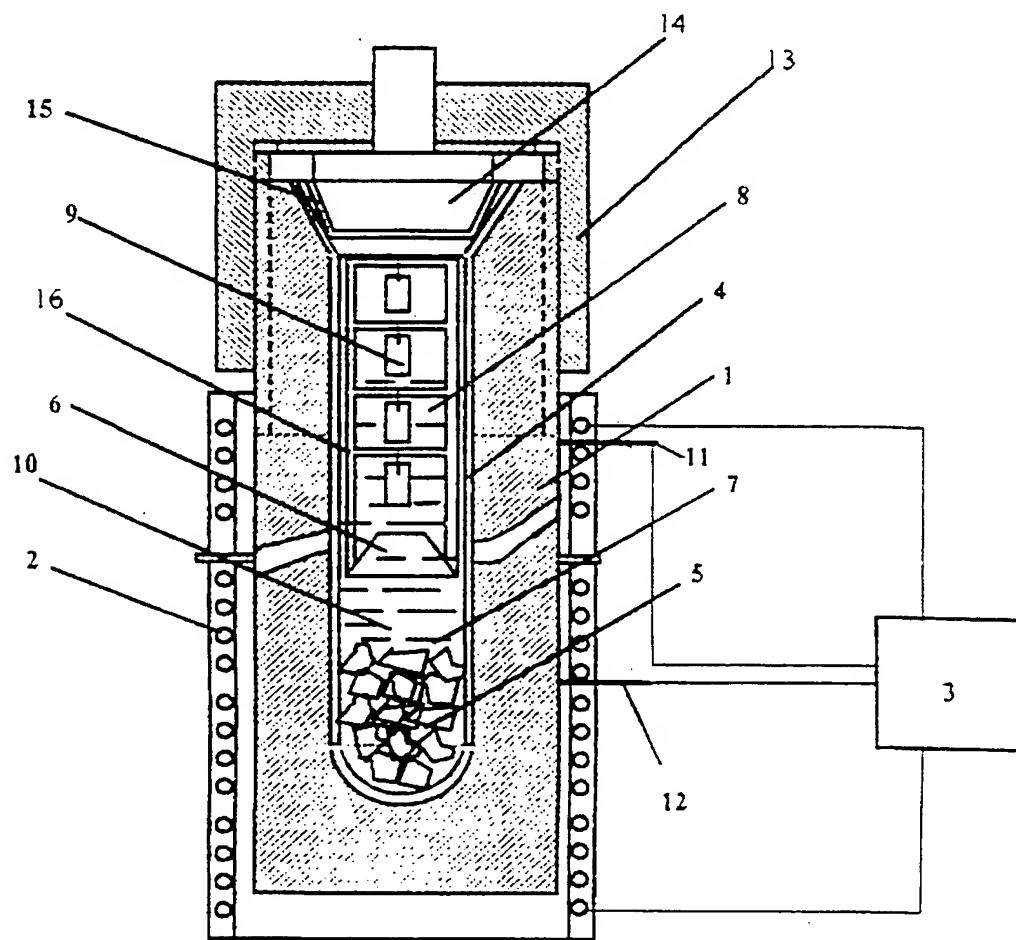


图 1

说 明 书 附 图

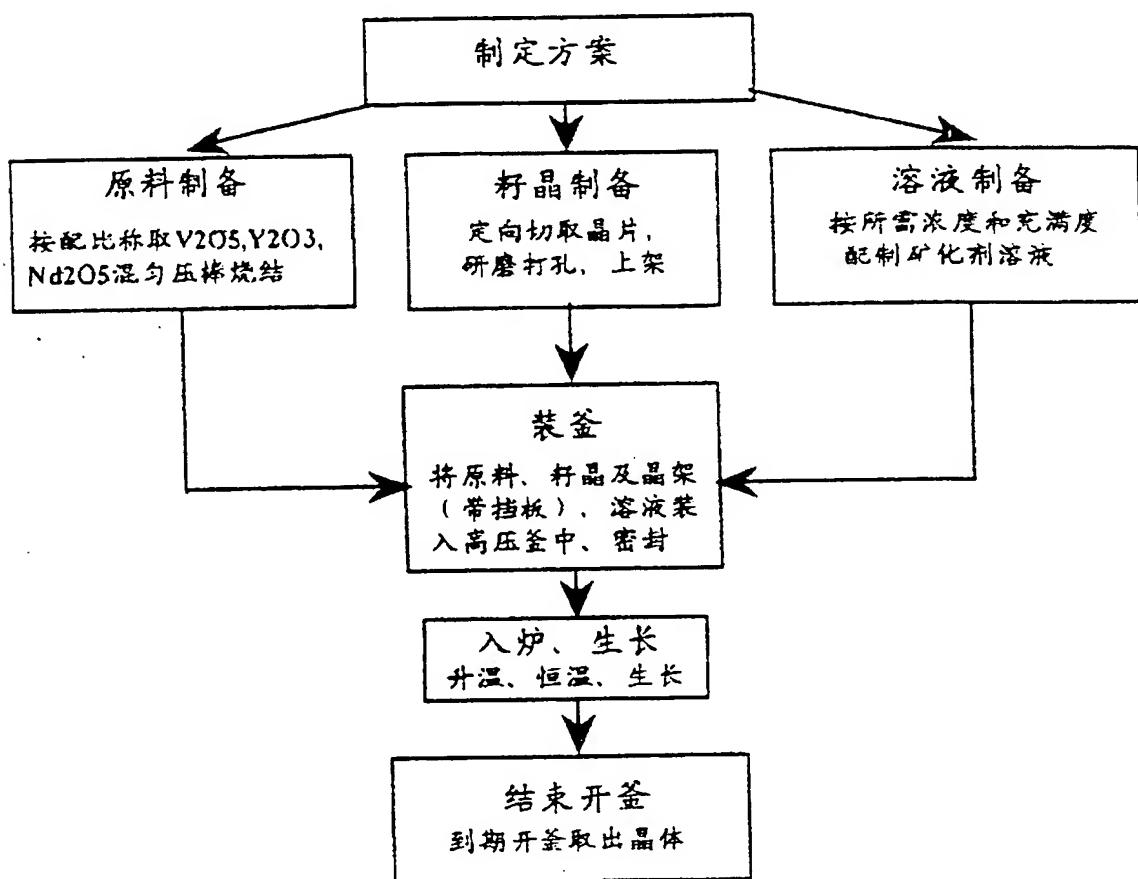


图2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.